

JP3073546B2

2000-8-7

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】
日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】
特許公報(B2)
(11)【特許番号】
特許第3073546号(P3073546)
(45)【発行日】
平成12年8月7日(2000. 8. 7)
(43)【公開日】
平成4年12月8日(1992. 12. 8)

(19) [Publication Office]
Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document]
Japanese Patent Publication (B2)
(11) [Patent Number]
Patent No. 3073546* (P3073546)
(45) [Issue Date]
2000 August 7* (2000.8.7)
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1992 December 8* (1992.12.8)

Filing

(24)【登録日】
平成12年6月2日(2000. 6. 2)
(21)【出願番号】
特願平3-129782
(22)【出願日】
平成3年5月31日(1991. 5. 31)
【審査請求日】
平成10年5月22日(1998. 5. 22)

(24) [Registration Date]
2000 June 2* (2000.6.2)
(21) [Application Number]
Japan Patent Application Hei 3- 129782
(22) [Application Date]
1991 May 31 * (1991.5.31)
[Date of Request for Examination]
1998 May 22* (1998.5.22)

Public Availability

(45)【発行日】
平成12年8月7日(2000. 8. 7)
(43)【公開日】
平成4年12月8日(1992. 12. 8)

(45) [Issue Date]
2000 August 7* (2000.8.7)
(43) [Publication Date of Unexamined Application]
1992 December 8* (1992.12.8)

Technical

(54)【発明の名称】
レーザー保護眼鏡用レンズの製造方法
(51)【国際特許分類第7版】
G02C 7/10
C08F220/06
220/18
C08J 7/00 306

(54) [Title of Invention]
MANUFACTURING METHOD OF LENS FOR LASER
PROTECTIVE EYEGLASSES
(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
G02C7/10
C08F220/06
220/18
C08J7/00306

Page 1 Paterra® InstantMT® Machine Translation (U.S. Pat. Ser. No. 6,490,548; Pat. Pending Ser. No. 10/367,296)

JP3073546B2

2000-8-7

7/06

G02B 1/04

1/10

【FI】

G02C 7/10

C08F220/06

220/18

C08J 7/00 306

7/06 Z

G02B 1/04

1/10 Z

【請求項の数】

2

【全頁数】

11

(56)【参考文献】

【文献】

特開 昭49-64691 (JP, A)

【文献】

特開 昭53-121642 (JP, A)

【文献】

特開 昭57-198413 (JP, A)

【文献】

特開 昭63-27565 (JP, A)

【文献】

特開 平3-4201 (JP, A)

【文献】

特開 昭63-8602 (JP, A)

【文献】

特開 昭54-87758 (JP, A)

【文献】

特開 昭62-239102 (JP, A)

(58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名) C02C 7/10
C02B 1/04 C02B 1/10 C08J 7/
00 306 C08J 7/06 C08F 220/0

7/06

G02B 1/04

1/10

【FI】

G02C 7/10

C08F220/06

220/18

C08J 7/00306

7/06Z

G02B 1/04

1/10Z

【Number of Claims】

2

【Number of Pages in Document】

11

(56) 【Cited Documents(s)】

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 49- 64691 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 53- 121642 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 57- 198413 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 63- 27565 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 4201 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 63- 8602 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 54- 87758 (JP,A)

【Literature】

Japan Unexamined Patent Publication Sho 62- 239102 (JP,A)

(58) 【Field of Search】

(International Class 7,DB*)

C02C 7/10 C02B 1/04 C02B 1/10 C08J 7/00306 C08J 7/06 C08F 220/06 C08F 220/18

JP3073546B2

2000-8-7

6 C08F 220/18

(65)【公開番号】

特開平4-353819

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 353819

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

【識別番号】

000113263

【氏名又は名称】

ホーヤ株式会社

【住所又は居所】

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

000113263

[Name]

HOYA CORPORATION (DB 69-054-2162)

[Address]

Tokyo Shinjuku-ku Naka-Ochiai 2-7-5

- Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

門脇 慎一郎

【住所又は居所】

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Kadowaki Shinichiro

[Address]

Tokyo Shinjuku-ku Naka-Ochiai 2-7-5 Hoya Corporation
(DB 69-054-2162) *

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100080850

【弁理士】

【氏名又は名称】

中村 静男

【審査官】

峰 祐治

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程(1)、(2)および(3)を含むことを特徴とするレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法。

(1)

下記の(a)、(b)、(c)および(d)成分を主成分とする単量体混合物を注型重合することによりレン

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100080850

[Patent Attorney]

[Name]

Nakamura Shizuo

[Examiner]

apex Yuji

(57) [Claim (s)]

[Claim 1]

Process below (1), manufacturing method of lens for laser protective eyeglasses which designates that (2) and (3) is included as feature

(1)

step, which obtains lens below-mentioned (a), (b), (c), (d) and (e)) and by cast polymerization doing monomer blend

JP3073546B2

2000-8-7

ズを得る工程。

(a)メタクリル酸メチル、

(b)(メタ)アクリル酸および水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種の親水性単量体、

(c)前記(a)成分および(b)成分と共重合可能な多官能単量体、

(d)油性染料および/または近赤外線吸収剤、

(2)

前記工程(1)で得られたレンズを非重合性気体雰囲気下プラズマ処理する工程。

(3)

前記工程(2)でプラズマ処理されたレンズに下記(e)、(f)および(g)成分を主成分とするコーティング組成物を塗布、硬化して硬化膜を形成する工程。

(e)シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物、

(f)コロイド状シリカ、

(g)アセチルアセトン金属錯化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法により得られたレーザー保護眼鏡用レンズ。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は表面に高硬度で密着性に優れた硬化膜を有し、600nm以上の波長域に吸収を有するアクリル系樹脂からなるレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法に関するものである。

本発明により得られたレーザー保護眼鏡用レンズは、特に半導体、YAG、He-Ne、ルビー、Kr等の上記波長域に発振波長を持つレーザー機器を取り扱う際の保護眼鏡用レンズとして用いられる。

【0002】

【従来の技術】

現在 He-Ne、Ar、Kr、He-Cd、炭酸ガス、エキシマ等のガスレーザー、又、YAG、ルビー、ガラス

which designates (d) component as main component

(a) methyl methacrylate ,

hydrophilic monomer , of at least 1 kind which is chosen from (b) (meth) acrylic acid and the hydroxy group-containing (meth) acrylic acid ester ester

(c) aforementioned component (a) or component (b) component and copolymerizable polyfunctional monomer ,

(d) solvent dye and/or near infrared radiation absorbant ,

(2)

lens which is acquired with aforementioned Process (1) plasma treatment under nonpolymerizable gas atmosphere step . which is done

(3)

With aforementioned Process (2) description below (e) , (f) and the application , hardening coating composition which designates (g) component as main component in lens which plasma treatment is done , step . which forms cured film

(e) silanol group and organosilicon compound , which possesses epoxy group

(f) colloidal silica ,

(g) acetylacetone metal complex .

【Claim 2】

lens . for laser protective eyeglasses which is acquired with method which is stated in Claim 1

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】

It is something regarding manufacturing method of lens for laser protective eyeglasses which consists of acrylic resin where this invention has cured film which in surface in high hardness is superior in adhesion , possesses absorption in the wavelength region of 600 nm or greater .

lens for laser protective eyeglasses which is acquired with this invention case where laser equipment which has excitation wavelength in especially semiconductor , YAG, He-Ne, ruby , Kr or other above-mentioned wavelength region is handled is used as lens for protective eyeglasses .

【0002】

【Prior Art】

Presently He-Ne, Ar, Kr, He-Cd , carbon dioxide gas , excimer or other gas laser , also, YAG, ruby , glass or other

JP3073546B2

2000-8-7

等の固体レーザー、さらに半導体レーザー等の種々のレーザーが幅広い応用分野を得てその普及度を高めている。

[0003]

しかし、一方においてレーザーが眼球組織に照射された場合には危険なことが知られており、眼の保護としてレーザーを遮光しレーザー光が眼に入らないような十分な光学濃度を備えた保護眼鏡の装用が必要となっている。

[0004]

従来のレーザー保護眼鏡レンズとしては、色ガラス、着色プラスチックなどの吸収型フィルターが知られており、前記色ガラスは通常、青板、白板ガラス等の素材、BK-7等の光学レンズ素材に、必要とする波長域に吸収を持つイオンや元素を含有させたものである。

また、着色プラスチックレンズは透明性を有するプラスチック樹脂例えばポリカーボネート、アクリル系樹脂に、ピグメントオレンジ、ピグメントブルー系有機あるいは無機顔料などを成形前に前記樹脂ベースに混入させ射出成形したものである。

[0005]

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら前記色ガラスは、重くて物理的衝撃により割れ易いばかりではなく、エネルギー密度の高いレーザー光線が照射されると照射部が部分的に熱膨張を起こして急に破壊することがあり、万一の場合非常に危険であり、好ましくない。

[0006]

また前記着色プラスチックレンズを構成するポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性に優れるが、特に、アッペ数が低く、透明性にも劣り、特に強度処方眼鏡レンズには、光学物性的に好ましくないという課題がある。

また、射出成形により得られるアクリル系プラスチックレンズは、一般的に耐熱性に劣り、レーザー保護眼鏡に用いた場合、レーザー受光面が溶融してしまったり、穴があいてしまう場合がある。

また、ポリカーボネート及びアクリル系樹脂は射出成形法により得られており、その製造において鏡面に磨かれた光学面を有する金型を用いるため、成形装置におけるその金型の交換が

solid laser, furthermore semiconductor laser or other various laser obtaining broad applied field, the degree of spread is raised.

[0003]

But, when laser was irradiated to eye tissue, in on one hand hazardous thing is known, laser light blocking is done and as protection of the eye, wearing protective eyeglasses which has kind of sufficient optical density where laser light does not enter into eye has become necessary.

[0004]

As conventional laser protective eyeglasses lens, absorption type filter of colored glass, coloration plastic etc is known, aforementioned colored glass is something which contains ion and the element which have absorption in wavelength region which usually, in greensheet, whiteboard glass or other material, BK-7 or other optical lens material is needed.

In addition, coloration plastic lens in plastic resin for example polycarbonate, acrylic resin which possesses the transparency, mixing pigment orange, Pigment blue organic or inorganic pigment etc to aforementioned resin base before forming, is something which injection molding is done.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

But aforementioned colored glass, being heavy, it keeps being easy to crack with physical impact, when laser beam where energy density is high is irradiated when there are times when irradiated part happens and destroys partially thermal expansion suddenly, it is a rare possibility, with hazard, it is not desirable in unusual.

[0006]

In addition polycarbonate resin layer which aforementioned coloration plastic lens the configuration is done is superior in impact resistance, but especially, Abbe number is low, even in transparency, is a problem that in eyeglass lens of decoy and the especially strength formulation is not desirable in optics propertywise.

In addition, being inferior to heat resistance generally, when it uses for laser protective eyeglasses, laser light-receiving surface melts acrylic plastic lens which is acquired by injection molding, there are times when hole opens.

In addition, in order to use die which possesses optics aspect where polycarbonate and acrylic resin are acquired by injection molding method, polishing mirror surface at time of producing, exchange of die in molding equipment is

JP3073546B2

2000-8-7

複雑である。

従って少品種多量生産には適しているが、視力補正を目的とする眼鏡レンズのように広範囲なレンズ度数を有し、多品種少量生産方式の場合には、その金型交換の時間や多数の金型のストックが必要となりコスト負担を強いられ、実用的に多くの課題が残されていた。

【0007】

更に、アクリル系樹脂は、表面硬度が十分でないため、特に、レーザー保護眼鏡として用いる場合、その通常の使用に耐えうるような耐久性を備えておらず、例えば特開昭 61-166824 号公報に示すように、オルガノポリシロキサン硬化膜を設けることが行なわれている。

しかしながら、この公報に開示されるオルガノポリシロキサン硬化膜は、その基材樹脂との密着度がレーザー保護眼鏡として使用できる実用的範囲にまで達していないという基本的問題点がある上、さらに、膜硬度及びその耐久性を高めるために、前述の硬化膜に例えば金属コロイドソル等の添加剤を含有させた場合、さらに密着度が低下するという問題があった。

【0008】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、その目的は、レーザー光を遮光するに十分に高い光学濃度を有し、かつ、耐擦傷性、高アッベ数、耐熱性などの眼鏡レンズとして要求される光学特性を有するレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法は以下の工程(1)、(2)および(3)を含むことを特徴とする。

【0010】

(1)下記の(a)、(b)、(c)および(d)成分を主成分とする単量体混合物を注型重合することによりレンズを得る工程。

(a)メタクリル酸メチル、

(b)(メタ)アクリル酸および水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種の親水性単量体、

complicated.

Therefore it is suitable for little variety large amount production, but like the eyeglass lens which designates vision power correction as objective it possessed broad ranged lens degree, in case of variety small lot production system, time of mold exchange and stock of multiple die became necessary and cost burden could be forced, many problem remained in practical.

【0007】

Furthermore, acrylic resin, because surface hardness is not fully, when it uses, especially, as laser protective eyeglasses, does not have kind of durability which it can withstand conventional use, as shown in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-166824 disclosure, providing the [organopolishirokisan] cured film is done.

But, as for [organopolishirokisan] cured film which is disclosed in this disclosure, in addition to being basic problem that, adhesion of substrate resin has not reached to the practical range which you can use as laser protective eyeglasses, when furthermore, in order to raise film hardness and its durability, for example metal [koroidozoru] or other additive is contained in the aforementioned cured film, Furthermore there was a problem that adhesion decreases.

【0008】

As for this invention, being something which can be made in order to solve this problem, laser light light blocking it does objective, in fully to possess high optical density, at same time, it is to offer manufacturing method of lens for laser protective eyeglasses which possesses optical property which is required as scratch resistance, high Abbe number, heat resistance or other eyeglass lens.

【0009】

【Means to Solve the Problems】

manufacturing method of lens for laser protective eyeglasses of this invention which achieves the above-mentioned objective Process below (1), designates that (2) and (3) is included as feature.

【0010】

step, which obtains lens (1) below-mentioned (a), (b), (c), (d) and (e)) and by cast polymerization doing monomer blend which designates (d) component as main component

(a) methyl methacrylate,

hydrophilic monomer, of at least 1 kind which is chosen from (b) (meth) acrylic acid and the hydroxy group-containing (meth) acrylic acid ester ester

JP3073546B2

2000-8-7

(c)前記(a)成分および(b)成分と共重合可能な多官能単量体、

(d)油溶性染料および/または近赤外線吸収剤、

(2)前記工程(1)で得られたレンズを非重合性気体雰囲気下プラズマ処理する工程。

(3)前記工程(2)でプラズマ処理されたレンズに下記の(e)、(f)および(g)成分を主成分とするコーティング組成物を塗布、硬化して硬化膜を形成する工程。

(e)シラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物、

(f)コロイド状シリカ、

(g)アセチルアセトン金属錯化合物。

上述のように本発明のレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法は、工程(1)、(2)および(3)を含むものである。

これらの工程を順次説明する。

[0011]

工程(1)

工程(1)は、(a)、(b)、(c)および(d)成分を主成分とする単量体混合物を注型重合することによりレンズを得る工程である。

[0012]

単量体として(a)成分のメタクリル酸メチルを用いる理由は、得られるレーザー保護眼鏡用レンズにアクリル系樹脂のもつ高い透明性と高アッベ数という優れた光学特性を実現させるためである。

なお、この(a)成分のメタクリル酸メチルとともに、これと共重合可能な単官能単量体を併用することもできる。

このような単官能単量体としてはメタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸イソボルニル等のアクリル酸エステル類、ステレン、メチルステレン、ジメチルステレン、クロルステレン、ジクロルステレン、ブロムステレン、p-クロルメチルステレン等の核置換ステレンや

(c) aforementioned component (a) or component (b) component and copolymerizable polyfunctional monomer ,

(d) solvent dye and/or near infrared radiation absorbant ,

lens which is acquired with (2) aforementioned Process (1) the plasma treatment under nonpolymerizable gas atmosphere step . which is done

With (3) aforementioned Process (2) description below (e) , (f) and the application , hardening coating composition which designates (g) component as main component in lens which plasma treatment is done , step . which forms cured film

(c) silanol group and organosilicon compound , which possesses epoxy group

(f) colloidal silica ,

(g) acetylacetone metal complex .

Above-mentioned way manufacturing method of lens for laser protective eyeglasses of the this invention Process (1), is something which includes (2) and (3).

These step sequential are explained.

[0011]

Process (1)

Process (1) is step which obtains lens (a) , (b) , (c) , (d) and (e) and by cast polymerization doing monomer blend which designates (d) component as main component .

[0012]

Is in order high transparency where reason which uses methyl methacrylate of component (a) as monomer acrylic resin has in lens for laser protective eyeglasses which is acquired high Abbe number to actualize optical property which is superior.

Furthermore, with methyl methacrylate of this component (a) , this and it is possible also to jointly use copolymerizable monofunctional monomer .

ethyl methacrylate , n-butyl methacrylate jp11 , ethylhexyl methacrylate * sill , benzyl methacrylate , phenylaminoethyl methacrylate , cyclohexylaminoethyl methacrylate * sill , isobornyl methacrylate Ni jp11 , adamantyl methacrylate jp8 jp11 or other methacrylate ester-based , methyl acrylate , ethyl acrylate , n-butyl acrylate , ethylhexyl acrylate sill , cyclohexyl acrylate sill , benzyl acrylate , phenyl acrylate , isobornyl acrylate jp11 or other acrylic acid ester or methacrylic acid ester , styrene , methylstyrene , dimethyl styrene , chlorostyrene , dichlorostyrene , bromo styrene , p-chloromethyl styrene or other ring-substituted styrene and you can list the: al -methylstyrene , acrylonitrile , methacrylonitrile , maleic anhydride , N- substitute maleimide

JP3073546B2

2000-8-7

α -メチルステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等があげられる。

(a)成分のメタクリル酸メチルと、所望により用いられる上記単官能単量体との好ましい含有量は全単量体混合物中の30~92重量%であり、更に好ましくは40~85重量%である。

これらの単量体が全単量体混合物中の30重量%未満であるとアクリル系樹脂本来の優れた透明性、耐光性などが得られなくなったり強度が不足するなどの問題点が生じ、92重量%を超えると親水基をもつ単量体である(b)成分や架橋性単量体である(c)成分の含有量が相対的に減るために耐熱性や硬化膜との密着性の改善が不十分になる。

[0013]

(b)成分としての親水性単量体としては、(メタ)アクリル酸および水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種が用いられる。

なお本明細書において「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」と「メタクリル酸」の両者を意味する。

これらの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシエチルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸のクロロヒドロキシプロピルエステル等があげられる。

これらの単量体の好ましい含有量は全単量体混合物中の5~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。

これらの単量体が全単量体混合物中の5重量%未満であると硬化膜との密着性の改善が不十分になり、50重量%を超えると吸水性が大きくなり樹脂表面の物性が不安定になり、荒れ、あばた等を生じやすくなる。

又、賦型時の離型性が悪化し良好な転写性が得られなかったり賦型が困難となるなどの問題点が発生し、眼鏡用レンズ基材として好ましくない。

[0014]

(c)成分としての架橋性多官能単量体としては(a)成分および(b)成分と共重合可能なものが用いられ、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、

etc as monofunctional monomer a this way.

content where methyl methacrylate of component (a) and by desire the above-mentioned monofunctional monomer which is used are desirable with 30 - 92 weight% in total monomer blend, furthermore is preferably 40~85weight %.

When these monomer are under 30 weight % in total monomer blend, acrylic resin original transparency, light resistance etc which is superior stops being acquired and/or other problem where strength becomes insufficient occurring, When it exceeds 92 weight% %, component which is a monomer which has the hydrophilic group (b) and because content of component (c) which is a cross-linking monomer decreases in relative improvement of adhesion of heat resistance and the cured film becomes insufficient.

[0013]

component (b) as it can use at least 1 kind which is chosen from n-butyl (meth) acrylate and hydroxy group-containing (meth) acrylic acid ester as hydrophilic monomer.

Furthermore "(meth) acrylic acid" with "acrylic acid" with both of "methacrylic acid" is meant in this specification.

As these examples, you can list chloro hydroxypropyl ester etc of hydroxyethyl ester, acrylic acid or methacrylic acid jp9 jp11 acid of the acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid or methacrylic acid jp9 jp11 acid.

content where these monomer are desirable with 5 - 50 weight % in the total monomer blend, furthermore is preferably 5~30weight %.

When these monomer are under 5 weight % in total monomer blend, improvement of the adhesion of cured film becomes insufficient, when it exceeds 50 weight %, the water absorbancy becomes large and property of resin surface becomes unstable, becomes easy to cause roughness and pockmark etc.

mold release property at time of also, shaping satisfactory transfer property wants to deteriorate and acquire or other problem where shaping becomes difficult occurs, is not desirable as lens substrate for eyeglasses.

[0014]

component (a) or component (b)) it can use component and copolymerizable ones as the cross-linking polyfunctional monomer, component (c) as ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate,

JP3073546B2

2000-8-7

リレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリントリメタクリレート等の多官能メタクリル酸エステル類、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル酸エステル類、ジビニルベンゼン等があげられる。

これらの単量体の好ましい含有量はその種類によって異なるが、おおむね全単量体混合物中の3~50重量%の範囲である。

その理由は架橋性単量体が3重量%未満であると耐熱性が不十分となり、レーザー光の照射によりレンズが溶融するおそれがあり、一方、50重量%を超えると耐衝撃性が低下したり、賦型が困難となるなどの問題点が発生し好ましくないからである。

エチレングリコールジメタクリレートを例にとれば3~30重量%が好ましい。

[0015]

(d)成分は、レーザー光を吸収的に遮光する目的で用いる。

出願人は特開昭 62-231925 号公報において、レーザー光に対する保護眼鏡の一つの基準モデルを提案した。

それは、レーザー製品の放射安全基準(JIS)について示されている、レーザー放射が直接眼を露光する場合の角膜(眼球表面部)における最大許容露光量(MPE)を基準にしている。

MPE は眼球の傷害発生率が 50%レベルの 100分の1のレーザー強度を意味するものであり、レーザー露光量を管理する指標として用いられている。

そこでレーザーの発振波長、放射時間等からレーザー強度を算出し、平均的レーザー出力を基準に、最終的に MPE を満足するレンズ光学濃度(OD)を導き出した。

その値は、Ar レーザーは OD=3.2、He-Ne レーザーは OD=1.68、Ga-As レーザーは OD=1.10、YAG レーザーは OD=3.33 である。

従って、使用するレーザーの種類、出力等によっても異なるが、少なくとも OD が 1.10 以上であれば、レーザー保護眼鏡用レンズとして有用であると判断される。

そして、本発明は、その OD を付与させる成分として、染料および/または近赤外線吸収剤を用い

[torimechiroorupropantorimetakurireeto], pentaerythritol tetra methacrylate , glycerine trimethacrylate or other polyfunctional methacrylate ester-based and ethyleneglycol diacrylate , triethylene glycol diacrylate , 1, 6-hexanediol diacrylate , [torimechiroorupropantoriakurireeto], canlist pentaerythritol tetra acrylate or other polyfunctional acrylic acid ester or methacrylic acid ester , divinyl benzene etc.

content where these monomer are desirable different , is range of 3 -50 weight % in total monomer blend in general with types .

As for reason when cross-linking monomer is under 3 wt% , heat resistance to become insufficient , there to be a possibility lens melting with the lighting of laser light , when on one hand, it exceeds 50 weight % , the impact resistance decreases, or other problem where shaping becomes difficult to occur, because it is not desirable.

If ethyleneglycol dimethacrylate is taken as example, 3 - 30 weight % are desirable.

[0015]

It uses (d) component , with objective which light blocking does laser light absorb.

applicant proposed reference model of one of protective eyeglasses for laser light in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-231925 disclosure .

That is shown concerning emission safe reference (JIS) of laser product , the maximum allowable exposure dose (MPE) in cornea (eye surface part) when laser emission directly exposes eyes designated as reference .

MPE being something where damage incidence rate of eye means laser strength of 1/100 of 50% level , is used as index which manages minimum laser exposure .

Then laser strength was calculated from excitation wavelength , irradiation time etc of laser , the average laser power lens optical density (OD) which satisfies finally MPE with reference , was deduced.

As for value, as for Ar laser as for OD=3.2, He-Ne laser as for OD=1.68, Ga-As laser as for OD=1.10, YAG laser it is a OD=3.33.

Therefore, if different , OD is 1.10 or more at least even with types , output etc of laser which is used, it is judged that it is useful, as lens for laser protective eyeglasses .

And, this invention uses dye and/or near infrared radiation absorbant as component which grants OD.

JP3073546B2

2000-8-7

る。

これらの染料、近赤外線吸収剤は、使用するレーザーの発振波長を考慮して定めることはもちろんであるが後記実施例に示すように、一般的に600nm~1200nmにその吸収のピークを有するものであれば、その周辺の波長帯域も同時に吸収帯域が存在することとなり、例えばヘリウムネオンレーザー(632.8nm)からYAGレーザー(1060nm)付近に発振波長を有するレーザー等にも好適に使用できる。

又、レーザー保護メガネ着用時の作業性から、吸収帯域がなるべく可視域に影響の少ないものが好ましい。

特に、本発明において、(d)成分は単量体混合物中に直接含まれているので、例えば、前述の特開昭 62-231925 号公報で示すレーザー保護眼鏡用レンズの製造方法に示すような、レンズ成形後の染色(後染色)でないで、(d)成分の含有量の中が広く、十分なODを付与させることができる。

具体的にその含有量は、染料固有のモル吸光係数や求める OD により異なるが、後述する実施例に示すように、OD が 4~5 程度となるような量が好ましい。

[0016]

単量体混合物中に含有される(d)成分の染料、近赤外線吸収剤は上述の単量体に可溶で重合開始剤に対して安定である必要がある。

可視領域に吸収を持つ染料の場合は市販の油性染料の多くが使用可能であるが、近赤外線吸収剤としては耐光性に優れるアントラキノン系、金属錯化合物系等の近赤外線吸収剤が好ましい。

[0017]

工程(1)においてレンズの製造は注型重合法が用いられ、通常は熱硬化重合が採用される。

すなわち、単量体混合物に適量の重合開始剤を加え、型に注入して加熱重合する方法である。

このときの重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤が好適に使用できる。

ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ

absorbant as component which grants OD.

As for these dye, near infrared radiation absorbant, considering excitation wavelength of laser which is used, as for deciding is of course, but as shown in postscript Working Example, if it is something which generally possesses peak of absorption in 600 nm ~1200nm, wavelength band of periphery it is decided with that absorption band limits exist simultaneously. You can use for ideal even in laser etc which from for example helium neon laser (632.8 nm) possesses excitation wavelength in YAG laser (1060 nm) vicinity.

From workability at time of also, laser protection eyeglass wearing, those whose absorption band limits influence are little if possible in visible region are desirable.

Especially, regarding to this invention, because (d) component is directly included in monomer blend, it seems that it shows in manufacturing method of the lens for laser protective eyeglasses which it shows with for example aforementioned Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-231925 disclosure, because it is not a stain (Rear stain) after lens forming, width of the content of (d) component is wide, can grant sufficient OD.

Concretely as for content, as in molar absorptivity of dye peculiar and the OD which is sought depending different, shown in Working Example which it mentions later, kind of quantity where OD becomes 4 - 5 is desirable.

[0016]

dye, near infrared radiation absorbant of (d) component which is contained in monomer blend in the above-mentioned monomer has necessity to be a stability vis-a-vis polymerization initiator with soluble.

In case of dye which has absorption in visible region many of the commercial solvent dye are usable, but anthraquinone type, metal complex or other near infrared radiation absorbant which is superior in the light resistance as near infrared radiation absorbant is desirable.

[0017]

Production of lens cast polymerization method is used in Process (1), usually thermal curing polymerization is adopted.

Filling to type in namely, monomer blend including polymerization initiator of suitable amount, it is a method which thermal polymerization is done.

As polymerization initiator at time of this, you can use for ideal 2 and 2'-azobisisobutyronitrile tolyl, 2, 2'-azobis (2 and 4-dimethyl valerionitrile) or other azo initiator.

benzoyl peroxide, [lauroirupaaokisaido], t-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate group or other peroxide initiator, in order

JP3073546B2

2000-8-7

ト等の過酸化水素系開始剤は、レンズ中の油溶性染料や近赤外線吸収剤の効果を減退、消失させるため好ましくない。

これらの開始剤は通常単量体総量の 0.001~5.0 重量%の範囲で使用することが好ましい。

又、加熱重合温度は用いる開始剤により異なるが、通常は 20~80 deg C の範囲である。

[0018]

また、レンズ中にはこのほかにも必要に応じて熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤などを少量含有させることもできる。

[0019]

工程(2)

工程(1)で得られたレンズをこの工程(2)においてプラズマ処理する。

このプラズマ処理により、工程(1)で得られたレンズと工程(3)で設けられる硬化膜との密着性が向上する。

プラズマ処理は、用いる装置の大きさ、形式、形状によりその条件も多少異なるが、本発明では通常空気、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、窒素などの非重合性気体 0.01~10Torr の雰囲気下 60 秒以内で行なわれる。

[0020]

工程(3)

工程(2)でプラズマ処理を終えたレンズは望ましくは 24 時間以内に、工程(3)においてコーティング組成物の塗布、硬化を行ない、硬化膜を形成する。

本発明に用いるコーティング組成物は、分子内にシラノール基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物[(e)成分]、コロイド状シリカ[(f)成分]、アセチルアセトン金属錯化合物[(g)成分]を含むことが必要である。

(e)成分としては、分子内に少なくとも 2 個のシラノール基と少なくとも 1 個のエポキシ基を有する有機ケイ素化合物が好ましく、その具体例として、一般式

[0021]

[化 1]

solvent dye in lens and effect of near infrared radiation absorbant it declines and to disappear, is not desirable.

These initiator of usually using in range 0.001 - 5.0 weight % of monomer total weight are desirable.

As for also, thermal polymerization temperature different, is range of usually 20 - 80 deg C with the initiator which is used.

[0018]

In addition, trace also to contain according to need heat stabilizer, antioxidant, ultraviolet absorber, mold release, antistatic agent etc it is possible to this in addition to in lens.

[0019]

Process (2)

plasma treatment it does lens which is acquired with Process (1) in the this Process (2).

With this plasma treatment, lens which is acquired with Process (1) and the cured film which is provided with Process (3) adhesion improves.

As for plasma treatment, also condition some different, with this invention usually within 60 second under atmosphere of air, helium, argon, hydrogen, oxygen, nitrogen or other nonpolymerizable gas 0.01~10Torr is done by the size, form, geometry of device which is used.

[0020]

Process (3)

lens which finishes plasma treatment with Process (2) desirably within 24 hours, hardens coating composition application, in Process (3), forms cured film.

As for coating composition which is used for this invention, organosilicon compound which possesses silanol group and epoxy group in intramolecular [(e) component], colloidal silica [(f) component], it is necessary to include acetylacetone metal complex [(g) component].

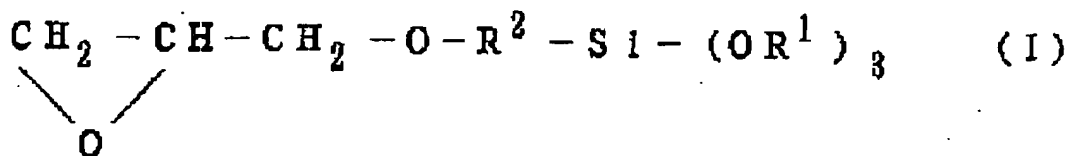
As (e) component, silanol group of at least two and organosilicon compound which possesses epoxy group of at least one to be desirable in intramolecular, as embodiment, the General Formula

[0021]

[Chemical Formula 1]

JP3073546B2

2000-8-7



[0022]

(式中 R^1 は炭素数 1~4 のアルキル基であり、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキレン基である)で表わされる 3 官能の有機ケイ素化合物を加水分解して得た加水分解物が挙げられる。

なお式中の R^1 がメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、 R^2 がメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であるものが更に好ましい。

[0023]

一方、(f)成分のコロイド状シリカとしては有機ケイ素化合物の加水分解後になるべく余分な水を残さないようにするため、高濃度の水分散コロイド状シリカ(例えば SiO_2 固形分 40%以上のもの)が好ましく用いられる。

平均粒子径は 5~100 μ の範囲のものが好ましく、更に好ましくは 5~30 μ である。

高濃度のコロイド状シリカを含むオルガノポリシロキサン系コーティング組成物を用いることにより、より高硬度の硬化膜を得ることができる。

従って、本発明で用いるコーティング組成物はコロイド状シリカを高濃度で含むときにその有用性を発揮する。

その意味から本発明においてコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量を基準にして 55~90 mol % (SiO_2 固形分換算値)に設定することが好ましく、さらに好ましい範囲は 75~90 mol % である。

[0024]

硬化剤としての(g)成分のアセチルアセトン金属錯化合物としてはアルミニウム錯化合物が特に効果的である。

その添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の加水分解物とを硬化するに足る量、すなわち、コロイド状シリカ(SiO_2 換算)と有機ケイ素化合物の加水分解物の合計 1mol に対して 1~10g であるのが好ましい。

[0022]

hydrolysis doing organosilicon compound of trifunctional which is displayed with (As for $\text{R}^{¹}$ in Formula with alkyl group of carbon number 1~4, as for the $\text{R}^{²}$ it is a alkylene group of carbon number 1~4.), you can list hydrolysate which it acquires.

Furthermore $\text{R}^{¹}$ in Formula with methyl group, ethyl group, propyl group or butyl group, those where $\text{R}^{²}$ is methylene group, ethylene group, propylene group or butylene group furthermore is desirable.

[0023]

On one hand, after hydrolysis of organosilicon compound if possible excess water a residue there is not in order to require as colloidal silica of (f) component, water dispersion colloidal silica (Those of for example SiO_2 solid component 40% or more .) of high concentration desirably it can use.

average particle diameter those of range of 5 - 100 μ m; μ m is desirable, furthermore it is a preferably 5~30 μ m.

From cured film of high hardness can be acquired by using [organoporishirokisan] coating composition which includes colloidal silica of high concentration .

Therefore, as for coating composition which is used with this invention when including colloidal silica with high concentration, usefulness is shown.

From that meaning regarding to this invention, as for quantity of the colloidal silica in coating composition, it is desirable to set to 55 - 90 mol % (SiO_2 solid fraction conversion value) with total amount of colloidal silica and organosilicon compound as reference furthermore desirable range is 75 - 90 mol %.

[0024]

aluminum complex is especially effective as acetylacetone metal complex of (g) component as the curing agent .

As for addition quantity, it is desirable to be 1 - 10 g hydrolysate of the colloidal silica and organosilicon compound is hardened quantity and namely, colloidal silica which are enough (SiO_2 conversion) with vis-a-vis total 1mol of hydrolysate of organosilicon compound

JP3073546B2

2000-8-7

【0025】

なお式(1)の有機ケイ素化合物の加水分解には有機酸が用いられる。

これにはギ酸、酢酸、プロピオン酸などがあげられるが、コーティング組成物の安定性から酢酸を用いるのが好ましい。

有機酸の添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量 1mol に対して 5-30g であるのが好ましい。

これより少ないとコーティング組成物のゲル化を生じやすくなり、これより多くなると臭気が強くなり作業上好ましくない。

【0026】

更に加水分解を均一に、しかもその度合を適度に調節するために、適当な溶媒をコーティング組成物中に加えることが好ましい。

このような溶媒としてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類が好ましく、イソプロピルアルコール、ブタノール等と組み合わせると更に好ましい。

セロソルブの割合は全溶媒量の3重量%以上であるのが好ましく、特に好ましくは10重量%以上である。

コロイド状シリカの割合が多い場合、溶媒中のセロソルブの割合が全溶媒量の3重量%未満ではコーティング組成物の調製中にゲル化を生じコーティング組成物とすることができない。

【0027】

本発明で用いるコーティング組成物には塗膜の平滑性を向上させる目的でシリコン系界面活性剤を添加することもできる。

更に耐光性の向上、あるいは塗膜の劣化防止の目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤などを添加することも可能である。

【0028】

コーティング組成物はディッピング法、スピコート法、ロールコート法、スプレー法等によりレンズに塗布することができる。

塗布されたコーティング組成物の硬化は加熱処理することによって行なわれ、加熱温度は 40-150 deg C が好ましく、特に好ましくは 80-130 deg C である。

加熱時間は 1-4 時間が好ましい。

compound.

【0025】

Furthermore it can use to hydrolysis of organosilicon compound of Formula (1) the organic acid.

You can list formic acid, acetic acid, propanoic acid etc in this, but it is desirable to use the acetic acid from stability of coating composition.

As for addition quantity of organic acid, it is desirable to be 5-30 g vis-a-vis total amount 1mol of colloidal silica and organosilicon compound.

When it is less than this, it is easy to cause gelation of coating composition either, when it becomes more than this, odor to be strong or the in operation is not desirable.

【0026】

Furthermore hydrolysis in uniform, furthermore in order to adjust the extent moderately, it is desirable to add suitable solvent in coating composition.

methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve or other cellosolves is desirable as solvent a this way, isopropyl alcohol bath jp11, butanol etc and combination furthermore is desirable.

As for ratio of cellosolve it is desirable to be 3 wt% or more of the total amount of solvent, it is a particularly preferably 10weight % or more.

When ratio of colloidal silica is many, ratio of cellosolve in solvent under 3 wt% of total amount of solvent causes gelation while manufacturing coating composition and it is not possible to make coating composition.

【0027】

Also to add silicone surfactant agent with objective which improves it is possible the smoothness of coating to coating composition which is used with this invention.

Furthermore also it is possible to add improvement of light resistance or ultraviolet absorber, antioxidant etc with objective of deterioration prevention of coating.

【0028】

application is possible coating composition to lens with dipping method, spin coating method, roll coating method, spray method etc.

Hardening coating composition which application is done is done by fact that heat treatment it does, heating temperature 40-150 deg C is desirable, it is a particularly preferably 80-130deg C.

heating time 1-4 hours is desirable.

JP3073546B2

2000-8-7

コーティング組成物の塗布、硬化後に得られた硬化膜は、前記工程(2)においてレンズにプラズマ処理がなされているので、レンズとの密着性に優れている。

なお、硬化膜形成後、この硬化膜に蒸着によるコーティングを行なうこともできる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例中の物性評価の方法は以下の通りである。

【0030】

(a)表面硬度

スチールウール#0000で付加荷重1000gで表面を50回(往復)摩擦して傷の付きにくさを以下の基準で判定した。

A:ほとんど傷がつかない。

B:極くわずかに傷がつく。

C:少し傷がつく。

D:多く傷がつく。

【0031】

(b)密着性

硬化膜表面を1mm間隔のゴバン目(10×10個)にカットし、セロハン粘着テープ(ニチバン(株)製No.405)を強くはりつけ、90度方向に急激にはがして残ったゴバン目の数を調べた。

【0032】

(c)外観

肉眼目視により透明性、着色状態、表面状態等を調べた。

【0033】

(d)分光測定

日立製作所(株)製分光光度計U-3410を用いて分光測定を行ない吸収特性及び光学濃度を測定した。

【0034】

【コーティング組成物の調製】SiO₂ 濃度 40%のコーティング組成物を調製した。

Because plasma treatment has done cured film which is acquired after application, hardening of coating composition, to lens in aforementioned Process (2), it is superior in adhesion of lens.

Furthermore, after cured film forming, it is possible also in this cured film to do coating with vapor deposition.

【0029】

[Working Example (s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example, but this invention is not something where are limited in only these Working Example.

Furthermore, method of property evaluation in Working Example and Comparative Example seems like below.

【0030】

(a) surface hardness

You attach with steel wool #0000 and 50 (Round trip) rub surface with added load 1000g and attachment of scar are difficult it decided with reference below.

A: damage does not occur for most part.

B: pole damage occurs barely.

C: damage occurs a little.

D: damage occurs mainly.

【0031】

(b) adhesion

It cut off cured film surface in crosshatching (10 X 10) of 1 mm interval, stuck cellophane adhesive tape (Nichiban Co. Ltd. (DB 69-054-4325) make No.405) strongly, peeled off suddenly in 90 degrees directions and it inspected quantity of crosshatching which remains.

【0032】

(c) external appearance

transparency, colored state, surface state etc was inspected with naked eye visual.

【0033】

(d) spectral measurement

spectral measurement was done and Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) make making use of spectrophotometer U-3410 the absorption characteristic and optical density were measured.

【0034】

While colloidal silica of [Manufacturing coating

JP3073546B2

2000-8-7

ロイド状シリカ(スノーテックス-40、水分散シリカ、平均粒径 10~20 μ m、日産化学(株)製)240重量部に0.5N塩酸2.0重量部、酢酸20重量部を加えた液を35 deg Cにして攪拌しながら γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3官能有機ケイ素化合物)95重量部を滴下し室温にて8時間攪拌しその後16時間放置した。

この加水分解溶液にメチルセロソルブ 80重量部、イソプロピルアルコール 120重量部、ブチルアルコール 40重量部、アルミニウムアセチルアセトン 16重量部、シリコン系界面活性剤 0.2重量部、紫外線吸収剤 0.1重量部を加えて8時間攪拌後室温にて24時間熟成させコーティング組成物を得た。

これをコーティング組成物(A)とする。

このときコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして80 mol % (SiO_2 固形分換算値)であった。

[0035]

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を67重量部とした以外はコーティング組成物(A)の調製と同様にしてコーティング組成物(B)を得た。

このときのコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして85 mol % (SiO_2 固形分換算値)であった。

[0036]

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を253重量部とした以外はコーティング組成物(A)の調製と同様にしてコーティング組成物(C)を得た。

このときのコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして60 mol % (SiO_2 固形分換算値)であった。

composition] SiO_2 concentration 40% (Snotex -40, water dispersion silica, average particle diameter 10~20 μ m, Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make) agitating liquid which adds 0.5 Nhydrochloric acid 2.0parts by weight, acetic acid 20parts by weight to 240 parts by weight in 35 deg C, the; γ -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane (trifunctional organosilicon compound) it dripped 95 parts by weight and 8-hour agitated with room temperature and after that 16 hours left.

8-hour being agitation rear chamber warm including methyl cellosolve 80parts by weight, isopropyl alcohol bath jp11 120parts by weight, butyl alcohol 40parts by weight, aluminum acetylacetone 16parts by weight, silicone surfactant agent 0.2 parts by weight, ultraviolet absorber 0.1 parts by weight, 24 hours maturing in this hydrolysis solution, it acquired coating composition.

coating composition (A) with it does this.

At time of this quantity of colloidal silica in coating composition was 80 mol % (SiO_2 solid fraction conversion value) colloidal silica and the; γ -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane with total amount as reference.

[0035]

The; γ other than -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane designates quantity as 67 parts by weight, the coating composition (B) was acquired to similar to manufacturing coating composition (A).

Quantity of colloidal silica in coating composition at time of this was 85 mol % (SiO_2 solid fraction conversion value) colloidal silica and the; γ -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane with total amount as reference.

[0036]

The; γ other than -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane designates quantity as 253 parts by weight, the coating composition (C) was acquired to similar to manufacturing coating composition (A).

Quantity of colloidal silica in coating composition at time of this was 60 mol % (SiO_2 solid fraction conversion value) colloidal silica and the; γ -glycidoxypopyl-containing T-structured poly dimethylsiloxane trimethoxysilane with total amount as

JP3073546B2

2000-8-7

[0037]

コロイド状シリカに代えてイオン交換水 120 重量部を用いた以外はコーティング組成物(A)の調製と同様にしてコーティング組成物(D)を得た。

[0038]

[実施例 1]メタクリル酸メチル 30 重量部にメタクリル酸 20 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 20 重量部、スチレン 30 重量部、近赤外線吸収剤(三井東圧染料(株)製近赤外線吸収剤 SIR-114)0.06 重量部、アゾビス系ラジカル重合開始剤(和光純薬工業(株)製 V-70)0.15 重量部、紫外線吸収剤(チバガイギー(株)製チヌビン P)0.10 重量部、離型剤(信越化学(株)製信越シリコン KF353A)0.01 重量部を加え混合溶解した。

この調合液を 2 枚のガラスモールド及びプラスチック製のガスケットからなる型に注入し、これを熱風循環式加熱炉に入れて 37 deg C で 8 時間加熱し、その後 8 時間かけて 90 deg C まで昇温し、そのまま 2 時間加熱して重合を行なった。

型をはずして得られた重合体は直径 75mm、厚さ 2.0mm、度数 0.00 ジオプターの緑色に着色したレンズであった。

これを更に 120 deg C で 2 時間加熱してアニーリングを行なった。

[0039]

この樹脂組成物にヤマト科学(株)製 PR-501A を用いて窒素 0.6Torr 雰囲気下に 1 秒間プラズマ処理を行なった。

[0040]

続いてコーティング組成物(A)をディッピング法(引き上げ速度 20cm/分)にて塗布し、これを 120 deg C で 90 分間加熱硬化させて硬化膜を形成した。

[0041]

こうして得られた硬化膜付きレンズの評価結果は表-1に示すごとく表面硬度、密着性、外観ともに優れたものであった。

又、この硬化膜付きレンズは図 1 に示すように 650~790nm の波長の光を選択的に吸収し、特に 670~785nm では光学濃度(OD)が 4 以上に達し

reference.

[0037]

Replacing to colloidal silica, other than using deionized water 120parts by weight, it acquired the coating composition (D) to similar to manufacturing coating composition (A).

[0038]

It mixed melted in [Working Example 1] methyl methacrylate 30parts by weight methacrylic acid 20parts by weight, ethyleneglycol dimethacrylate 20parts by weight, styrene 30parts by weight, near infrared radiation absorbant (Mitsui Toatsu Dyes Ltd. make near infrared radiation absorbant SIR-114) 0.06 parts by weight, azobis radical polymerization initiator (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make V-70) 0.15 parts by weight, ultraviolet absorber (Ciba-Geigy Japan Limited make Tinuvin P) 0.10 parts by weight, mold release (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make Shinetsu Silicone KF353A) including 0.01 parts by weight.

It filled this combined liquid to 2 glass mold and type which consists of the gasket of plastic, this inserted in hot air circulating type furnace and 8 -hour heated with 37 deg C, after that 8 -hour applied and temperature rise did to 90 deg C, 2 hours heated that way and polymerized.

Removing type, polymer which it acquires was lens which is colored to green color of diameter 75mm, thickness 2.0mm, degree 0.00 [diopters].

This furthermore 2 hours heating with 120 deg C, it annealed.

[0039]

In this resin composition 1 second plasma treatment was done under nitrogen 0.6Torr atmosphere Yamato Scientific Co., Ltd. (DB 69-059-4775) make making use of PR-501A.

[0040]

Consequently application it did coating composition (A) with dipping method (lifting speed 20cm/min), 90 minute thermosetting did this with 120 deg C and formed cured film.

[0041]

In this way, as for result of appraisal of cured film equipped lens which is acquired as though it shows in Table 1, both surface hardness, adhesion, external appearance those which are superior.

As shown in Figure 1, light of wavelength of 650 - 790 nm selectively it absorbed also, this cured film equipped lens, with especially 670 - 785 nm optical density (OD) reached to

JP3073546B2

2000-8-7

た。

このためルビーレーザー(発振波長約 600~694nm)、Ga-Asレーザー(発振波長約 740~790nm)等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

【0042】

[実施例 2~10]表-1 に示す様なプラズマ処理条件及び SiO_2 を含むコーティング組成物(A)、(B)、(C)を用いた以外は実施例 1 と同様にしてレーザー保護眼鏡用レンズを作製し、同様に評価を行なった。

結果は表-1 のごとく優れたものであった。

又、これらのレンズは実施例 1 と同様に 650~790nm の波長の光を選択的に吸収し、特に 670~785nm では光学密度が 4 以上に達した。

このため、ルビー、Ga-As レーザー等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

【0043】

[比較例 1~3]表-1 に示す様なプラズマ処理条件及び SiO_2 を含まないコーティング組成物(D)を用いた以外は実施例 1 と同様にして硬化膜付きレンズを作製した(比較例 1)。

またプラズマ処理を行わずに、 SiO_2 を含むコーティング組成物(A)および SiO_2 を含まないコーティング組成物(D)をそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にして硬化膜付きレンズを得た(比較例 2 および比較例 3)。

これらの評価結果は表-1 のごとく膜硬度、密着性に劣るものであった。

【0044】

[比較例 4~6]プラズマ処理の代わりに表-1 に示す様な薬品処理を行なった以外は実施例 1 と同様にして硬化膜付きレンズを作製し、同様に評価を行なった。

結果は表-1 のごとく膜硬度、密着性に劣るものであった。

【0045】

【表 1】

4 or more.

Because of this those which can be used for ideal ruby laser (excitation wavelength approximately 600 - 694 nm), as lens for Ga-As laser (excitation wavelength approximately 740 - 790 nm) or other protective eyeglasses.

【0042】

coating composition which includes plasma treatment condition and kind of SiO_2 which are shown in [Working Example 2 ~ 10] Table 1 (A), (B), (C)) other than using, it produced the lens for laser protective eyeglasses with as similar to Working Example 1, appraised in the same way.

As for result as though it is a Table 1, those which are superior.

Light of wavelength of 650 - 790 nm selectively it absorbed these lens of also, in same way as Working Example 1, with especially 670 - 785 nm optical density reached to 4 or more.

Because of this, those which can be used for ideal as lens for ruby, Ga-As laser or other protective eyeglasses.

【0043】

Other than using coating composition (D) which does not include plasma treatment condition or the kind of SiO_2 which are shown in [Comparative Example 1~3] Table 1 cured film equipped lens was produced with as similar to Working Example 1 (Comparative Example 1).

In addition without doing plasma treatment, coating composition which includes the SiO_2 (A) and other than using coating composition (D) which does not include the SiO_2 respectively cured film equipped lens was acquired with as similar to Working Example 1 (Comparative Example 2 and Comparative Example 3).

As for result of these appraisal as though it is a Table 1, those which are inferior to film hardness, adhesion.

【0044】

Other than doing kind of chemical treatment which in place of [Comparative Example 4~6] plasma treatment is shown in Table 1 it produced cured film equipped lens with as similar to Working Example 1, appraised in same way.

As for result as though it is a Table 1, those which are inferior to the film hardness, adhesion.

【0045】

【Table 1】

JP3073546B2

2000-8-7

表-1

	プラズマ処理条件			コーティング 組成物 SiO ₂ mol%	表面 硬度	密着性	外観
	気体	気圧	処理時間				
実施例1	窒素	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例2	窒素	0.8Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例3	窒素	0.6Torr	10秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例4	窒素	0.8Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好
実施例5	酸素	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例6	酸素	0.8Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好
実施例7	アルゴン	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例8	空気	0.6Torr	1秒	(A) 80%	A	100/100	良好
実施例9	空気	0.8Torr	1秒	(B) 85%	A	100/100	良好
実施例10	空気	0.8Torr	1秒	(C) 80%	B	100/100	良好
比較例1	空気	0.8Torr	1秒	(D) 0%	C	100/100	良好
比較例2	プラズマ処理なし			(A) 80%	B	0/100	良好
比較例3	プラズマ処理なし			(D) 0%	C	0/100	良好
比較例4	薬品処理 10% NaOH, 95℃, 10分			(A) 80%	C	0/100	良好
比較例5	薬品処理 10% NaOH, 60℃, 3分			(A) 80%	C	0/100	良好
比較例6	薬品処理 30% H ₂ SO ₄ , 95℃, 10分			(A) 80%	B	0/100	良好

Page 18 Paterra® InstantMT® Machine Translation (U.S. Pat. Ser. No. 6,490,548; Pat. Pending Ser. No. 10/367,296)

JP3073546B2

2000-8-7

[0046]

[実施例 11~16]単量体混合物中の(b)成分である親水性単量体を表-2 の様に変化させた以外は実施例 1 と同様にしてレーザー保護眼鏡用レンズを作製し、同様に評価を行なった。

結果は表-2 のごとく表面硬度、密着性、外観ともに優れたものであった。

又これらのレンズは 650~790nm の波長の光を選択的に吸収し、特に 670~785nm では光学濃度が 4 以上に達した。

このため、ルビー、Ga-As レーザー等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

[0047]

[表 2]

[0046]

hydrophilic monomer which is a component (b) in [Working Example 11~16] monomer blend like Table 2 other than changing, it produced lens for laser protective eyeglasses with as similar to Working Example 1, appraised in same way.

As for result as though it is a Table 2, both surface hardness, adhesion, external appearance those which are superior.

In addition light of wavelength of 650 - 790 nm selectively it absorbed these lens, with especially 670 - 785 nm optical density reached to 4 or more.

Because of this, those which can be used for ideal as lens for ruby, Ga - As laser or other protective eyeglasses.

[0047]

[Table 2]

表-2

	親水基を持つ単量体	表面硬度	密着性	外観
実施例 11	アクリル酸	A	100/100	良好
実施例 12	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	A	100/100	良好
実施例 13	アクリル酸 2-ヒドロキシエチル	A	100/100	良好
実施例 14	メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル	A	100/100	良好
実施例 15	アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル	A	100/100	良好
実施例 16	メタクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル	A	100/100	良好

[0048]

[実施例 17~20]単量体混合物の組成を表-3 の様に変化させた以外は実施例 1 と同様にして硬化膜付きレンズを作製し、同様に評価を行なった。

[0048]

composition of [Working Example 17~20] monomer blend like Table 3 other than changing, it produced cured film equipped lens with as similar to Working Example 1, appraised in same way.

JP3073546B2

2000-8-7

結果は表-3 のごとく表面硬度、密着性、外観ともに優れたものであった。

又、これらのレンズは 650~790nm の波長の光を選択的に吸収し、特に 670~785nm では光学濃度が 4 以上に達した。

このため、ルビー、Ga-As レーザー等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

【0049】

[比較例 7~8]単量体混合物の組成を表-3 の様に変化させた以外は実施例 1 と同様にしてレンズを作製し、同様に評価を行なった。

結果は、単量体混合物の組成が本発明の要件を満たさないと、表-3 のごとく膜硬度、密着性に劣るものであった(比較例 7)。

また、良好なレンズ形状が得られなかった(比較例 8)。

【0050】

【表 3】

As for result as though it is a Table 3, both surface hardness, adhesion, external appearance those which are superior.

Light of wavelength of 650 - 790 nm selectively it absorbed these lens of also, with especially 670 - 785 nm optical density reached to 4 or more.

Because of this, those which can be used for ideal as lens for ruby, Ga-As laser or other protective eyeglasses.

【0049】

composition of [Comparative Example 7~8] monomer blend like Table 3 other than changing, it produced lens with as similar to Working Example 1, appraised in same way.

As for result, unless composition of monomer blend fills up requisite of the this invention, as though it is a Table 3, those which are inferior to film hardness, adhesion (Comparative Example 7).

In addition, it could not acquire satisfactory lens geometry, (Comparative Example 8).

【0050】

【Table 3】

JP3073546B2

2000-8-7

表-3

	基材レンズ組成 (重量%)			表面硬度	密着性	外観
	MMA	MAA	EDMA			
実施例17	50	30	20	A	100/100	良好
実施例18	60	20	20	A	100/100	良好
実施例19	75	20	5	A	100/100	良好
実施例20	70	10	20	A	100/100	良好
比較例 7	80	0	20	B	0/100	良好
比較例 8	80	20	0	アニール時に変形		

MMA : メタクリル酸メチル

MAA : メタクリル酸

EDMA : エチレングリコールジメタクリレート

[0051]

[実施例21]メタクリル酸メチル60重量部にメタクリル酸20重量部、エチレングリコールジメタクリレート20重量部、近赤外線吸収剤(三井東圧染料(株)製SIR-114)0.04重量部、同(SIR-128)0.07重量部、ラジカル重合開始剤(和光純薬工業(株)製V-70)0.30重量部、紫外線吸収剤(チバガイギー(株)製チヌビンP)0.10重量部、離型剤(信越化学(株)製信越シリコンKF353A)0.01重量部を加え混合溶解した。

[0051]

It mixed melted in [Working Example 21] methyl methacrylate 60parts by weight methacrylic acid 20parts by weight, ethyleneglycol dimethacrylate 20parts by weight, near infrared radiation absorbant (Mitsui Toatsu Dyes Ltd. make SIR-114) 0.04 parts by weight, same (SIR-128) 0.07 parts by weight, radical polymerization initiator (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make V-70) 0.30 parts by weight, ultraviolet absorber (Ciba-Geigy Japan Limited make Tinuvin P) 0.10 parts by weight, mold release

JP3073546B2

2000-8-7

部を加え混合溶解した。

この調合液を用いて実施例 1 と同様にして緑色に着色した表面硬化膜を有するレンズを得た。

このレンズは表面硬度 A、硬化膜の密着性 100/100 と優れたものであった。

又、このレンズは図 2 に示すように 700-850nm の波長の光を選択的に吸収し、その光学濃度は 5 以上に達した。

そのため Ga-As レーザー等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

[0052]

[実施例 22]メタクリル酸メチル 60 重量部にメタクリル酸 20 重量部、エチレングリコールジメタクリレート 20 重量部、近赤外線吸収剤(日本化薬(株)製 IRG-002)0.05 重量部、同(IRG-022)0.05 重量部、ラジカル重合開始剤(和光純薬工業(株)製 V-70)0.20 重量部、紫外線吸収剤(チバガイギー(株)製チヌビン P)0.20 重量部、離型剤(信越化学(株)製信越シリコン KF353A)0.01 重量部を加え混合溶解した。

この調合液を用いて実施例 1 と同様にして緑色に着色した表面硬化膜を有するレンズを得た。

このレンズは表面硬度 A、硬化膜の密着性 100/100 と優れたものであった。

又、このレンズは図 3 に示すように 1000-1100nm の波長の光を選択的に吸収し、その光学濃度は 5 以上に達した。

そのためこの波長域に発振波長を持つ YAG レーザー等の保護眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

[0053]

これらの実施例からわかるように、本発明によれば 600nm 以上の波長域に吸収を持つアクリル系樹脂レンズに極めて高硬度で密着性に優れた良好な硬化膜を与えることができる。

これはレーザー保護眼鏡用レンズとして極めて有用なものである。

一方、比較例からわかるように、本発明を構成する要件、すなわち、基材レンズ組成、プラズマ

(Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make Shinetsu Silicone KF353A) including 0.01 parts by weight.

Making use of this combined liquid lens which possesses surface-hardened film which is colored to green color to similar to Working Example 1 was acquired.

As for this lens adhesion 100/100 of surface hardness A, cured film those which are superior.

As shown in Figure 2, light of wavelength of 700 - 850 nm selectively it absorbed also, this lens, optical density reached to 5 or greater.

Because of that those which can be used for ideal as lens for the Ga-As laser or other protective eyeglasses.

[0052]

It mixed melted in [Working Example 2 2] methyl methacrylate 60 parts by weight methacrylic acid 20 parts by weight, ethyleneglycol dimethacrylate 20 parts by weight, near infrared radiation absorbant (Nippon Kayaku Co. Ltd. (DB 69-054-7468) make IRG-002) 0.05 parts by weight, same (IRG-022) 0.05 parts by weight, radical polymerization initiator (Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make V-70) 0.20 parts by weight, ultraviolet absorber (Ciba-Geigy Japan Limited make Tinuvin P) 0.20 parts by weight, mold release (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make Shinetsu Silicone KF353A) including 0.01 parts by weight.

Making use of this combined liquid lens which possesses surface-hardened film which is colored to green color to similar to Working Example 1 was acquired.

As for this lens adhesion 100/100 of surface hardness A, cured film those which are superior.

As shown in Figure 3, light of wavelength of 1000 - 1100 nm the selectively it absorbed also, this lens, optical density reached to 5 or greater.

Because of that those which can be used for ideal as lens for the YAG laser or other protective eyeglasses which has excitation wavelength in this wavelength region.

[0053]

As understood from these Working Example, according to this invention it is possible to give satisfactory cured film which in acrylic resin lens which has absorption in wavelength region of 600 nm or greater in quite high hardness is superior in adhesion.

This is quite useful once as lens for laser protective eyeglasses.

On one hand, way you understand from Comparative Example, when any of the requisite, namely, substrate lens

JP3073546B2

2000-8-7

処理、コーティング組成物のいずれかが不適当、又は欠けた場合には良好なレンズは得られない。

【0054】

【発明の効果】

本発明により得られたレーザー保護眼鏡用レンズは、レンズに有効量の油溶性染料および/または近赤外線吸収剤を含有せしめることにより約 600nm 以上の波長域において所望の光学濃度を有する。

またレンズを構成する単量体組成物の組成を選択し、かつ得られたレンズにプラズマ処理を行なうことにより、プラズマ処理後に設けられる硬化膜がレンズと強固に密着する。

従って 600nm 以上の波長域で吸収を持ち、レンズと硬化膜との密着性に優れたレーザー保護眼鏡用レンズが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例 1 で得られたレーザー保護眼鏡用レンズの分光特性図、

【図2】

実施例 21 で得られたレーザー保護眼鏡用レンズの分光特性図、

【図3】

実施例 22 で得られたレーザー保護眼鏡用レンズの分光特性図

Drawings

【図1】

composition, plasma treatment, coating composition which this invention configuration is done inadequacy, or it is lacking, satisfactory lens is not acquired.

【0054】

[Effects of the Invention]

lens for laser protective eyeglasses which is acquired with this invention has desired optical density by containing solvent dye and/or near infrared radiation absorbant of effective amount in lens in wavelength region of approximately 600 nm or greater.

In addition composition of monomer composition which lens configuration is done is selected, cured film which is provided after plasma treatment by doing the plasma treatment in lens which at same time is acquired, lens sticks to firm.

Therefore with wavelength region of 600 nm or greater lens for laser protective eyeglasses which is superior in adhesion of lens and cured film with absorption, is acquired.

[Brief Explanation of the Drawing (s)]

[Figure 1]

spectral characteristic figure of lens for laser protective eyeglasses which is acquired with the Working Example 1,

[Figure 2]

spectral characteristic figure of lens for laser protective eyeglasses which is acquired with the Working Example 2 1,

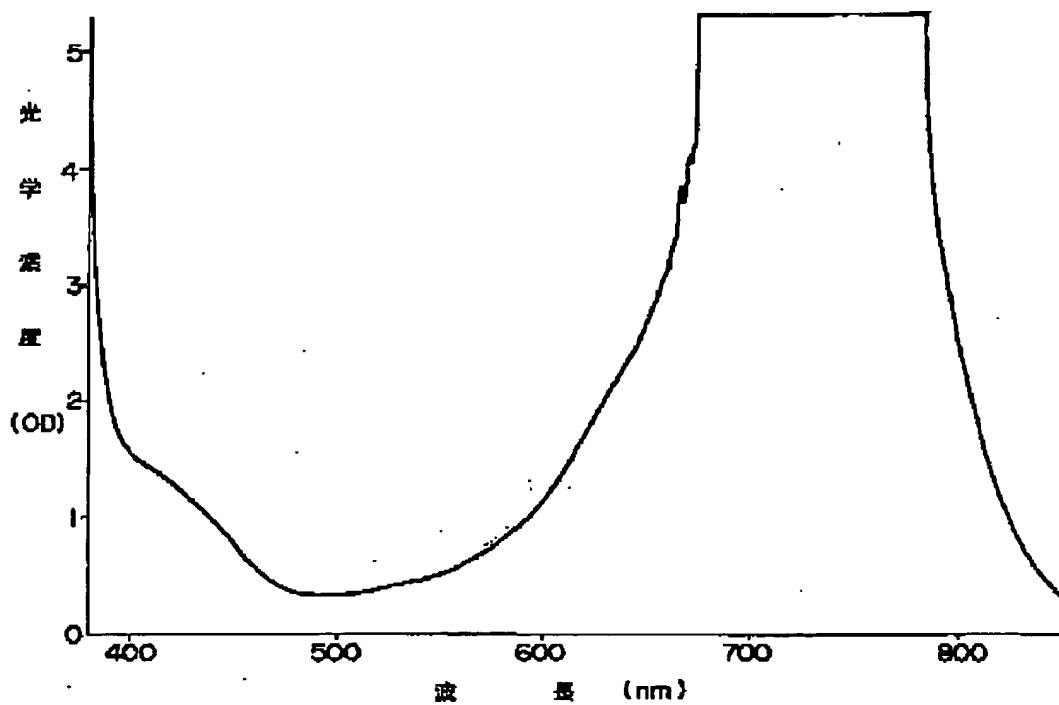
[Figure 3]

spectral characteristic figure of lens for laser protective eyeglasses which is acquired with the Working Example 2 2

[Figure 1]

JP3073546B2

2000-8-7

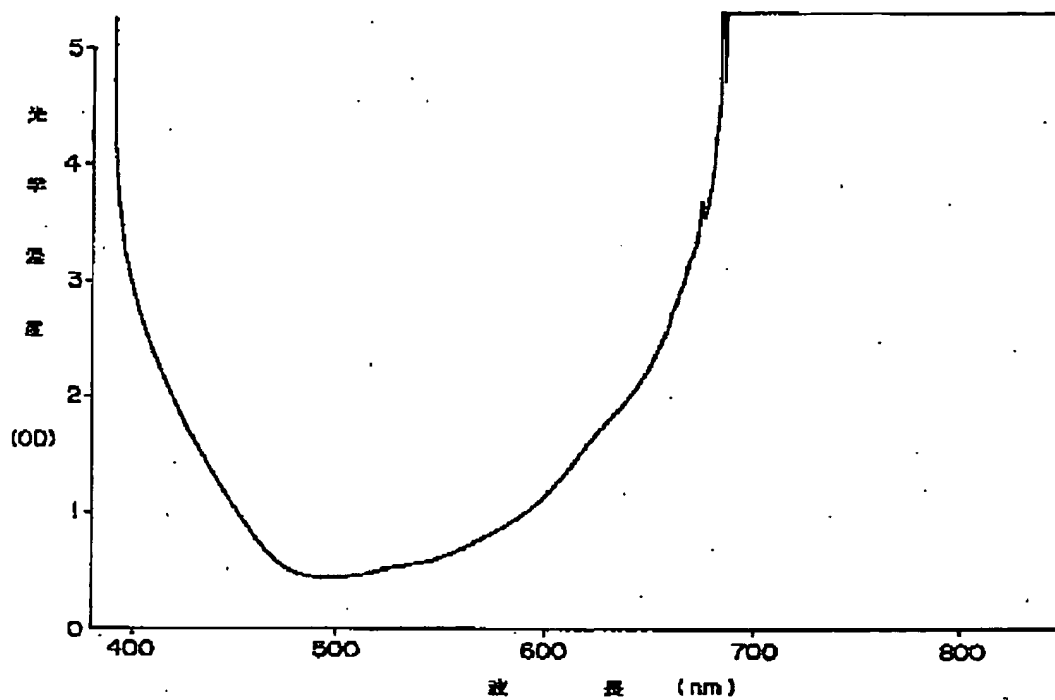


【図2】

[Figure 2]

JP3073546B2

2000-8-7

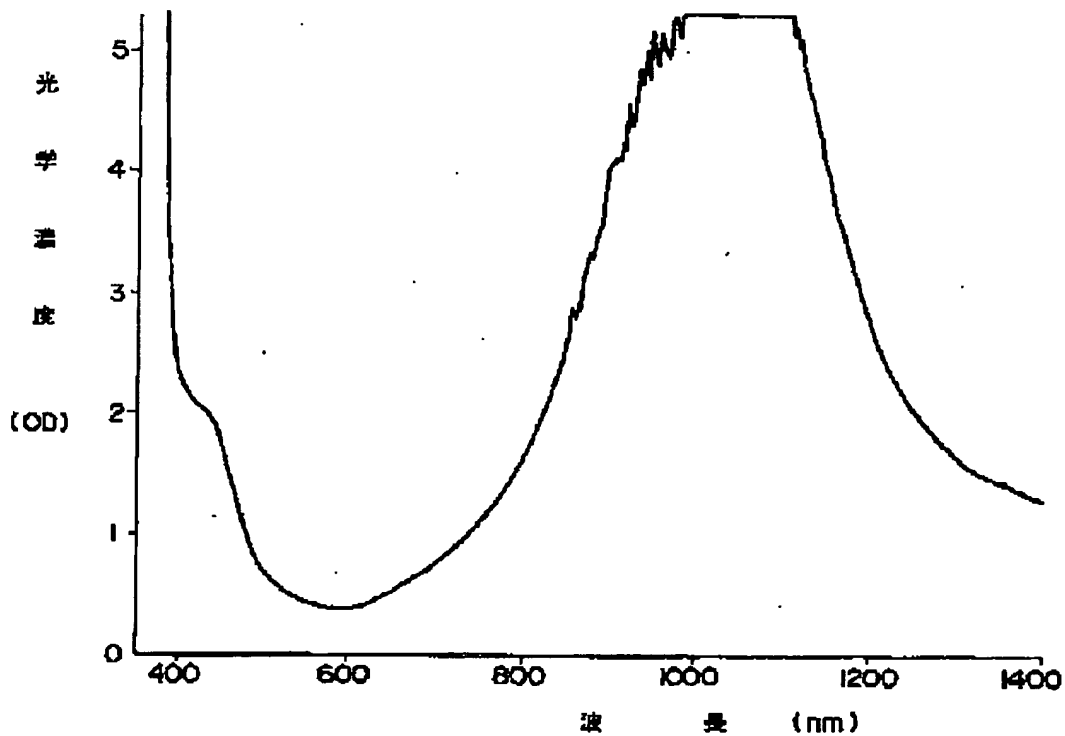


【図3】

[Figure 3]

JP3073546B2

2000-8-7



Page 26 Paterra® InstantMT® Machine Translation (U.S. Pat. Ser. No. 6,490,548; Pat. Pending Ser. No. 10/367,296)